charge transfer 力が現われる。 金属の示す吸着力の重要な要素として，charge transfer 力を考える人たちもいる。

理論の詳細と数値的なことは（実際の計算に当っては，金属と分子間の行列要素の計算をPollard[3]のモデルに基いて行なっている），別の機会に譲る。[4]

参 考 文 献

1) 中村，舘脇： 日本物理学会誌，28巻10号 （1973）p.836.
2) Musher and Amos: J. Chem. Phys. **164** (1967) p. 31,
3) Pollard: Phys. Rev. **60** (1941) p. 578.
4) 中村，舘脇： 未発表

金属表面上の吸着層の電子構造

東大理 塚 田 捷

単一の吸着粒子と金属表面との相互作用については色々の立場からの理論的研究がなされているが，[1] 吸着粒子間の相互作用[2]についてはよく調べられていない。粒子間相互作用は長距離的（$\sim \cos k_F R/R^3$）な裾をもつ[3]ので，一般の被覆度 θ については吸着層全体としての電子構造を求める事が必要となる。ここではNewns[4] の用いたAnderson 模型の場合に，CPA 法を利用して吸着層のグリーン関数を計算してみよう。全系のハミルトニアンを，

$$\mathcal{H} = \sum_{i\sigma} \varepsilon_{i\sigma} a^{+}_{i\sigma} a_{i\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} E(\mathbf{k})\, C^{+}_{\mathbf{k}\sigma} C_{\mathbf{k}\sigma}$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}i\sigma} \left(V_i(\mathbf{k})\, C^{+}_{\mathbf{k}\sigma} a_{i\sigma} + \text{h.c.} \right) \qquad (1)$$

$$\varepsilon_{i\sigma} = \varepsilon_0 + U \langle n_{i-\sigma} \rangle + \frac{e^2}{4d}(1 - 2\langle n_{i-\sigma} \rangle)$$

$$+ \theta \sum_{j \neq i} \varphi_{ij} (\langle n_{j\uparrow} \rangle + \langle n_{j\downarrow} \rangle - 1) \quad (2)$$

$$\varphi_{ij} = e^2/2R_{ij} - e^2/2\sqrt{R_{ij}^2 + 4d^2} \quad (3)$$

と仮定する。(2) 式の第二項は相関エネルギー，第三項は鏡映力， 第四項は反分極効果を表わす。又，d，R_{ij} はそれぞれ吸着粒子と金属表面，吸着粒子 i，j 間の距離である。吸着層のグリーン関数は，

$$G_{ij}^{\sigma} = g_i^{\sigma} \delta_{ij} + g_i^{\sigma} W_{ij} g_j^{\sigma} + \sum g_i^{\sigma} W_{\ell i} g_{\ell}^{\sigma} W_{\ell j} g_j^{\sigma} + \cdots\cdots \quad (4)$$

$$g_i^{\sigma} = \begin{cases} (Z - \varepsilon_{i\sigma})^{-1}, & \text{吸着粒子が i site にある時} \\ 0 & \text{それ以外の時} \end{cases} \quad (5)$$

と展開できる。ここで，

$$W_{ij} = \sum_{\mathbf{k}} V_i(\mathbf{k}) V_j^*(\mathbf{k})/(Z - E(\mathbf{k})) \quad (6)$$

は金属のブロッホ電子を媒介とする間接的な共鳴積分である。$\theta = 1$では吸着粒子は全体として周期格子を構成するが， $\theta < 1$ の時の配列は不規則であると仮定すると，(4) 式の和をCPA 法によって近似的に求める事ができる。即ち，コヒーレントポテンシャルΣ^{σ}を，

$$\theta(\varepsilon_{i\sigma} - \Sigma^{\sigma}) / \{1 - (\varepsilon_{i\sigma} - \Sigma^{\sigma}) \mathcal{G}_{ii}^{\sigma}\}$$

$$- (1 - \theta)/\mathcal{G}_{ii}^{\sigma} = 0 \quad (7)$$

$$(Z - \Sigma^{\sigma}) \mathcal{G}_{ij}^{\sigma} = \delta_{ij} + \sum_{\ell} W_{i\ell} \mathcal{G}_{\ell j}^{\sigma} \quad (8)$$

によって決定すれば，

$$<G_{ij}^{\sigma}> \sim \mathcal{G}_{ij}^{\sigma} \tag{9}$$

の関係が成立する。吸着粒子における状態密度及び全電子数は，

$$\rho_i^{\sigma}(E) = \mathcal{I}_m \mathcal{G}_{ii}^{\sigma} / \pi\theta, \quad <n_{i\sigma}> = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_i(E)\,dE \tag{10}$$

で与えられる。又吸着粒子一個当りの吸着エネルギー H_a（吸着熱）と全系のエネルギー変化 ΔW は，

$$H_a = -\Delta W / \theta \tag{11}$$

$$\Delta W = \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{E_F} (E-E_F)\,\rho_t^{\sigma}(E)\,dE - \theta \sum_{\sigma} (\varepsilon_{\infty,i\sigma} - E_F)\,\Theta(E_F - \varepsilon_{\infty,i\sigma})$$

$$- \theta \sum_{i} U <n_{i\uparrow}><n_{i\downarrow}> - \theta \cdot \frac{e^2}{4d} \sum_{i} (1 - 2<n_{i\uparrow}><n_{i\downarrow}>)$$

$$- \theta^2 \sum_{i \neq j} \varphi_{ij} \{(<n_{i\uparrow}> + <n_{i\downarrow}>)^2 - 1\} \tag{12}$$

と表わされる。但し，

$$\rho_t^{\sigma}(E) = \mathcal{I}_m (1 - \frac{d}{dE} W_{ii}(E)) / \pi (E - \Sigma^{\sigma} - W_{ii}(E)) \tag{13}$$

は全系の状態密度の変化，$\varepsilon_{\infty,i\sigma}$ は孤立した吸着粒子のサイトエネルギー，$\Theta(x)$ はステップ function である。以上の結論は $\theta \to 0$ の極限で Newns の結果[4)]と一致する事が確かめられる。状態密度，吸着熱，仕事関数が θ と共にどう変化するかを定性的に調べるために，次の様な簡単な模型を仮定して数値計算を行った。

$$E(\mathbf{k}) = E_{\perp}(k_z) + E_{/\!/}(\mathbf{k}_{/\!/})$$

$$N_{/\!/}^{-1} \sum_{\mathbf{k}_{/\!/}} \delta(E - E_{/\!/}(\mathbf{k}_{/\!/})) = (\tfrac{1}{2}\Delta_{/\!/})\,\Theta(\Delta_{/\!/} - |E|)$$

$$N_{\perp}^{-1} \sum_{k_z} \delta(E - E_{\perp}(k_z)) = (\Gamma/\pi)/(E^2 + \Gamma^2)$$

$$V_i(\mathbf{k}) = (N_{/\!/} N_{\perp})^{-1/2}\, \nu\, \exp(i\, \mathbf{k}_{/\!/} \mathbf{R}_i)$$

パラメーター $\Delta_{/\!/}$, Γ は金属の d バンドの巾から，又 ν は $\theta \to 0$ での吸着熱の値から決定する。研究会では H/W(100) 及び K/W(110) 系の計算結果を報告し，更に局在スピンの存在する様な状態についての議論を行ったが，詳細は別の機会に譲る。[5)]

参考文献

1) J. R. Schrieffer and P. Soven: Physics Today, April (1975) 24.
2) T. L. Einstein and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **B7** (1973) 3629
3) T. B. Grimley ; Proc. Phys. Soc. **90** (1967) 751.
T. B. Grimley and S. M. Walker: Surface Sci. **14** (1969) 395.
4) D. M. Newns: Phys. Rev. **178** (1969) 1123.
5) M. Tsukada, to be published.

表面電子状態の分子軌道論的取り扱い

日大文理（化）　工 藤 隆 雄

K・K・R・法等の精密な理論を用いて，対称性の大きく破れる表面での現象を扱うのは困難なことから，L.C.A.O. 近似の再検討をし，表面現象の取り扱いを試みた。

まず系の ℓ 番目原子に注目し，近傍原子よりの影響は Mattheiss の方法に依って取り入れるものとする。ハミルトニアンは近似的に，

$$\mathbf{h}_\ell = \mathbf{h}_\ell^0 + \Delta \mathbf{h}_\ell$$

$$\mathbf{h}_\ell^0 = -\Delta_1 + \left(-\frac{2Z_\ell}{R_\ell} + V_\ell\right) + \sum_{\ell'} \left[-\frac{2Z_{\ell'}}{R_{\ell'}} + V_{\ell'}\right]_\ell^0 - 6\alpha\left[\frac{3}{8\pi}(\rho_\ell + \Delta\rho_\ell)\right]^{1/3}$$